ZUR KENNTNIS
DES β-DIAZO-NAPHTALINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTOKAR BOECKING
ARS a./M. (Elsass-Lothringen)

ZÜRICH
DRUCK VON J. SCHABELITZ
1894

ZUR KENNTNIS
DES β-DIAZO-NAPHTALINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTOKAR BOECKING
ARS a./M. (Elsass-Lothringen)

ZÜRICH
DRUCK VON J. SCHABELITZ
1894

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0188

Dem Andenken meines Vaters!

Einleitung.

Durch die Beobachtung *R. Meyers*, [1]) dass das Einwirkungsprodukt von Diazo-Benzolchlorid auf Malonsäureäther identisch ist mit dem Phenylhydrazid des Mesoxalsäureäthers, sowie durch eigene — zum Teil allerdings unrichtige — Beobachtungen, kam *Victor Meyer* (1887) [2]) zu der Annahme, dass Diazobenzol in zwei tautomeren Formen zu reagieren vermag, nicht nur in der Diazoform (— N = N —) Azoderivate, sondern auch in der Nitrosaminform (— NH — NO) Hydrazinderivate gebend. Fast zu gleicher Zeit stellten *Japp* und *Klingemann* dieselbe Behauptung auf [3]) und erbrachten dafür den ersten experimentellen Beweis, indem sie nachwiesen, dass das von *Richter* und *Münzer* entdeckte Benzolazoaceton das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds ist.

$$[CH_3\,CO\,CH\,(N{-}NH\,C_6H_5)]$$

Sie benannten diesen Körper danach Brenztraubenaldehydrazon.

In der Folge beschäftigte sich eine grosse Anzahl Forscher (*v. Richter, R. Meyer, Japp* und *Klingemann, Bamberger, Claisen, v. Pechmann* u. a.) mit der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Diazobenzolchlorid

[1]) Chem. Ztg. 1887, No. 55, pag. 836.
[2]) Berichte 21, 11.
[3]) Berichte 26, 3398.

auf substituierbare aliphatische Körper, und es wurde durch die Ergebnisse der Mehrzahl dieser Arbeiten unzweifelhaft, dass Diazobenzol in der Nitrosaminform in Reaktion treten kann. Bei Einwirkung z. B. von einem Molekül Diazobenzol auf ein Molekül aliphatische Ketone oder Aldehyde entstehen fast ausschliesslich Hydrazone.

Doch war die Annahme einer vorhergehenden Umlagerung des Diazobenzols bei derartigen Reaktionen nicht unbedingt notwendig,[1]) jedenfalls waren die Bedingungen, unter denen eine solche Umlagerung des Diazobenzols stattfinden würde, keineswegs bekannt. Besonders *Bamberger*[2]) und *Pechmann*[3]) suchten deshalb in neuerer Zeit über diese interessante Konstitutionsfrage Aufklärung zu verschaffen.

Bald kamen die Genannten zu dem Schlusse, dass in alkalischer Lösung die Bedingungen für die Isomerisation des Diazobenzols gegeben seien[4]) und weitere Versuche machten diese Annahme sehr wahrscheinlich, doch fehlte noch der endgültige Beweis. Alle Reaktionen, welche die Nitrosaminformel als die bevorzugte erscheinen liessen, konnten auch noch auf andere Art gedeutet werden.[5])

Durch die gleichzeitige Entdeckung des p-Nitro-Phenylnitrosamins durch *Schraube* und *Schmidt*,[6]) sowie *Pechmann* und *Frobenius*[7]), des Phenylnitrosamins durch *Schraube* und *Schmidt*,[6]) ferner des in vorliegender Arbeit beschriebenen α- und β-Iso-Diazo-Naphtalins (siehe vorläufige Mitteilung über diese Arbeit),[8]) schliesslich der Iso-Diazo-Benzolsulfosäure durch *Bamberger*[8]) wurde jeder Zweifel

[1]) *Pechmann*, Berichte 25, 3200 und 3505.

[2]) Berichte 24, 2793 und 3260; 25, 3201, 3539, 3547.

[3]) Berichte 24, 3255; 25, 3175, 3190, 3505.

[4]) *Bamberger*, Berichte 24, 3264; 25, 3213; 26, 471. *Pechmann*, Berichte, 25, 3199, 3505.

[5]) *Bamberger*, Berichte 26, 495. *Pechmann*, Berichte 25, 3200, 3505.

[6]) Berichte 27, 514. [7]) Berichte 27, 672. [8]) Berichte 27, 679.

an der Existenzfähigkeit des Diazobenzols in seiner Isoform (R—NH—NO) beseitigt.

Das erste Glied in der Klasse der in der Seitenkette nitrierten aromatischen Nitramine ist die von *Bamberger* entdeckte, durch Einwirkung von alkalischem Ferricyankalium auf Diazo-Benzolchlorid erhaltene Diazo-Benzolsäure ($C_6H_5NH—NO_2$). [1])

Dass dieser Säure von den drei möglichen Formeln:

I. $C_6H_5.N.OH$ [2])
$\quad\quad |$
$\quad\quad NO$
Nitrosophenylhydroxylamin

II. $C_6H_5N:NO.OH$
Phenylimidosalpetersäure

III. $C_6H_5NH.NO_2$
Salpetersäureanilid

die letzte, die des Salpetersäureanilids, zukommt, ist durch die Untersuchungen *Bambergers* zur Gewissheit geworden. Folgende, kurz zusammengestellte Eigenschaften und Reaktionen der Diazosäure sind alle mit Formel III vereinbar, dagegen nur zum Teil mit den beiden ersten, während ein anderer Teil diese ausschliesst.

Eigenschaften und Reaktionen der Diazo-Benzolsäure, die zur Beurteilung ihrer Konstitution von Wichtigkeit sind:

1. Säurecharakter der Diazosäure.
2. Umlagerung derselben zu o-(u . p) Nitranilin

$$C_6H_5.NH.NO_2 \longrightarrow NO_2.C_6H_4.NH_2.$$

3. Spaltung in Anilin und Salpetersäure.
4. Reduktion zu Phenylhydrazin ($C_6H_5NH—NH_2$).
5. Bildung des Esters $C_6H_5NCH_3—NO_2$, dessen Konstitution wieder bewiesen wird durch

---

[1]) *Bamberger*, Berichte 26, 471; 482; 27, 359; 584; 668; 679 914; 1179; 1273.

[2]) Formel I kommt nunmehr nach Entdeckung des Nitrosophenylhydroxylamins nicht mehr in Betracht. (*Bamberger*, Berichte 27, 1274, *Wohl*, Berichte 27, 1435.)

a) seine Umlagerung in o-(u . p) Methylnitranilin,
b) seine Spaltung in Methylanilin und Salpetersäure,
c) seine successive Reduktion zu Methylphenylnitrosamin [$C_6H_5—N(CH_3)—NO$], as. Methylphenylhydrazin $C_6H_5(CH_3)N—NH_2$ und schliesslich Methylanilin.

6. Umlagerung des Chlorimids ($C_6H_5NCl—NO_2$) in p-Chlororthonitranilin.
7. Entstehen auf synthetischem Wege:
   a) aus Anilin und Nitrylchlorid,
   b) aus Anilin und Salpetersäureanhydrid:

$$2C_6H_5NH_2 + N_2O_5 = 2C_6H_5NH - NO_2 + H_2O.$$

8. Entstehen aus Isodiazo-Benzolkalium durch Oxydation:

$$C_6H_5NHNO = C_6H_5 NH . NO_2.$$

Dass dagegen unter gewissen Bedingungen der Diazosäure auch eine andere Formel zukommen kann, geht aus der Existenz eines zweiten Methylesters (β) hervor, dessen Diazocharakter sich am besten mit der II. Formel vereinbaren lässt:

$$C_6H_5N = NO . OCH_3.$$

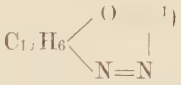
Ebenfalls durch Oxydation mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung wurde aus α-Diazo-Naphtalin die α-Diazo-Naphtalinsäure erhalten, die vollkommen der Diazo-Benzolsäure entspricht.[1])

Nachstehend ist die β-Diazo-Naphtalinsäure beschrieben.[2]) Ihr Verhalten liess erwarten, dass sie ebenfalls ein Analogon der Diazo-Benzolsäure ist, und ihr genaues Studium hat diese Annahme vollkommen gerechtfertigt.

---

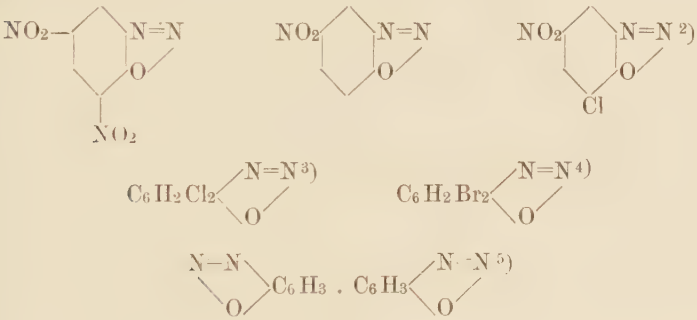
[1]) *Bamberger-Schlein*, Berichte 27, 679.
[2]) Berichte 27, 679.

Der letzte in vorliegender Arbeit beschriebene Körper ist das Naphtalin — 2 . 1 — Diazo-Oxyd,



das Anhydrid des (unbekannten) β-Diazo-α-Naphtols.

Bisher waren nur substituierte Anhydride dieser Art bekannt, wie z. B.



die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden substituierten Amidophenole erhalten wurden.

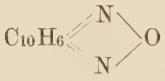
Nicht allein Derivate der Ortho-, sondern auch solche der Para-Reihe sind bekannt.[6])

Sehr genau sind die entsprechenden Diazosulfide von *P. Jacobson*[7]) untersucht und seine Arbeiten führen zu dem Resultate: „dass die Orthoamidomercaptane allgemein — gleichgültig, ob der Benzolkern indifferente, basische oder saure Substituenten enthält — in Diazosulfide übergehen.“

[1]) Berichte 27, 679.
[2]) *Griess*, Ann. 113, 201.
[3]) *Schmitt* und *Glutz*, Berichte 2, 52.
[4]) *Böhmer*, J. f. pr. Ch. [2], 24, 449.
[5]) *Kunze*, Berichte, 21, 3333.
[6]) *Lampert*, J. f. pr. Ch. [2], 33, 375. *Kollrapp*, Ann. 234, 1.
[7]) Ann. 277, 209 u. f.

Von *Jacobson* sind auch nicht substituierte Diazo-Sulfide dargestellt. Das erste nicht substituierte Diazo-Oxyd ist das Naphtalin — 1 . 2. Diazo-Oxyd,[1]) das sowohl bei Oxydation von α-Diazo-Naphtalinchlorid mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung, als auch direkt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amido-β-Naphtol erhalten wurde.

Mit diesen Diazo-Oxyden isomer ist das von *Goldschmidt* dargestellte Anhydrid des o-Naphtalindioxims[2])



das jedoch wesentlich andere Eigenschaften besitzt.

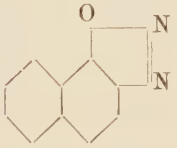
[1]) Berichte 27, 679.
[2]) Berichte 17, 2065, 803, 216.

Theoretischer Teil.

Bei der Oxydation einer alkalischen β-Diazo-Naphtalinlösung mit Ferricyankalium entstehen drei, leicht von einander trennbare, Substanzen:

1. β-Iso-Diazo-Naphtalin

2. β-Diazo-Naphtalin-Säure

3. Naphtalin — 2 . 1 — Diazo-Oxyd 

von denen jede durch Aenderung der Versuchsbedingungen als Hauptprodukt erhalten werden kann.

Bei Zugabe von β-Diazo-Naphtalinchlorid zu konzentrierter, stark alkalischer Ferricyankaliumlösung entsteht fast quantitativ die Alkaliverbindung des bisher unbekannten β-Iso-Diazo-Naphtalins, Naphtylnitrosamins, des Isomeren des gewöhnlichen Diazo-Naphtalin-Alkalis:

$$C_{10}H_7N = N \,.\, OK \;\rightarrow\; C_{10}H_7NK - NO.$$

Dass das Ferricyankalium bei Entstehung dieser Verbindung die Hauptrolle spielen sollte, war nicht anzunehmen, und so wurden denn Versuche angestellt, die

Umlagerung des β-Diazo-Naphtalins (später auch der entsprechenden α-Verbindung), durch Alkali allein zu bewirken, und diese Versuche führten auch zu den gewünschten Resultaten.

Schnelligkeit der Umlagerung und Ausbeute an Umlagerungsprodukt sind sehr wechselnd, abhängig von Art, Konzentration nnd Temperatur der angewendeten Laugen. Im experimentellen Teil sind die Versuche, zu Iso-Diazo-Verbindungen mittelst Alkali allein zu gelangen, genauer beschrieben.

Schon durch einen Reagensglasversuch kann man sich leicht von dem Entstehen der Iso-Diazo-Verbindungen in konzentrierter alkalischer Lösung überzeugen.

α- und β-Diazobenzolchlorid geben mit alkalischer R-[1])Salzlösung Rotfärbung.[2]) Nach dem Kochen einer schwach alkalischen Diazolösung tritt diese Reaktion nicht mehr ein, ebensowenig die „Iso-Diazo-Reaktion“.[2]) Gibt man jedoch einige Tropfen Diazochloridlösung zu einer stark alkalischen überschüssigen Lauge und zerstört die unverändert gebliebene Diazoverbindung durch Kochen, so wird sich nach dem Abkühlen sehr leicht die Iso-Verbindung nachweisen lassen.

β-Iso-Diazo-Naphtalin

$C_{10} H_7 NH . NO.$

Diese Verbindung wird aus der eiskalten, nicht zu konzentrierten, wässerigen Lösung der Iso-Diazo-Naphtalin-

---

[1]) R-Salz = Natriumsalz der β-Naphtoldisulfosäure.

[2]) Diese Reaktion wird in der Folge kurz als „Diazo-Reaktion“ bezeichnet werden. Diese tritt mit Iso-Diazo-Verbindungen in alkalischer Lösung nicht sofort ein. Säuert man jedoch eine Iso-Diazo-Lösung an, d. h. lagert man dieselbe in eine gewöhnliche Diazoverbindung um, und macht nunmehr wieder schwach alkalisch, so tritt die R-Salz-Reaktion sofort ein („Iso-Diazo-Reaktion“). — Aehnlich verhält es sich natürlich auch mit andern Diazo-Reagentien, wie Resorcin, β-Naphtol u. s. w.

Alkalisalze durch verdünnte Säure — am besten Essigsäure — als glänzend weisser, prächtig flimmernder Krystallbrei ausgeschieden, und hält sich in dieser Flüssigkeit kurze Zeit. Dagegen abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet wird der schön glänzende Körper nach wenigen Minuten gelb, dann braun und meist war er nach ¼stündigem Verweilen im Vacuum — bei Zimmertemperatur! — in eine tiefschwarze, poröse, infolge vorheriger Gasentwicklung blasig aufgetriebene, leicht zerreibliche Kohle verwandelt.

Die vorliegende Verbindung ist eine ziemlich starke Säure, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol u. s. w. löslich, doch sind diese Lösungen äusserst unbeständig.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt und verbrennt das Nitrosamin ganz ruhig. Seiner Unbeständigkeit wegen konnte es nur in Form seiner Salze näher untersucht werden.

Die

Alkalisalze des β-Iso-Diazo-Naphtalins

sind in alkalischer Lösung äusserst beständig, können in derselben gekocht oder monatelang aufbewahrt werden, ohne dass wesentliche Zersetzung eintritt. Auch die ganz trockenen Salze halten sich unter Luft- (Kohlensäure-) und Lichtabschluss lange Zeit. Der Luft ausgesetzt, färben sie sich bald braun, und nach einiger Zeit ist vollständige Zersetzung eingetreten. Auf dem Platinblech erhitzt, verglimmen sie erst bei höherer Temperatur unter äusserst schwacher Verpuffung.

In alkalischer Lösung zeigen die Salze durchaus keinen Diazocharakter.

Dieser Unterschied verschwindet aber sofort, wenn die Iso-Diazo-Verbindungen mit Mineralsäuren in Berührung

kommen; unter dem Einfluss dieser findet eine schnell verlaufende Isomerisation statt.

$$C_{10}H_7NH-NO \rightarrow C_{10}H_7N:N.OH.$$

Davon kann man sich leicht auf folgende Weise überzeugen:

Setzt man zu einer frisch bereiteten, mässig verdünnten Lösung von Iso-Diazo-Naphtalinnatrium (das keine „Diazoreaktion" zeigt) verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich zunächst freies Iso-Diazonaphtalin aus. Dasselbe lagert sich — in saurer Lösung — so schnell in Diazo-Naphtalin um, dass — wenn man den vorher resultatlos verlaufenen Kuppelungsversuch nach wenigen Sekunden wiederholt — nun mit den verschiedensten alkalischen Phenollösungen kräftige Azofärbungen erzielt werden. Schüttelt man die Suspension des Isokörpers fleissig um, so geht er nach einigen Augenblicken vollkommen freiwillig in Lösung und die Flüssigkeit zeigt jetzt alle Eigenschaften, wie die Lösung eines gewöhnlichen Diazosalzes. Gekocht entwickelt sie Stickstoff (keine Stickoxyde) und beim Erkalten scheidet sich β-Naphtol ab.

Die Schnelligkeit der Isomerisation ist abhängig von der Art und Konzentration der angewandten Säure. Eisessig und Naphtylamin geben mit einer Spur von trockenem Iso-Diazosalz sofort intensive Diazoreaktion. Weniger schnell wird die Umlagerung durch verdünnte Essigsäure bewirkt. Doch auch hier tritt bei Zusatz von wenigen Tropfen Mineralsäure beim Umschütteln in wenig Augenblicken freiwillige Lösung des zunächst ausgeschiedenen Iso-Diazo-Naphtalins ein, und wir haben nun wieder eine gewöhnliche Diazolösung.

Schon reines Wasser bewirkt nach kurzer Zeit Dissociation, sodann Isomerisation und Zersetzung der Iso-Diazosalze, wie aus der bald eintretenden Bräunung der

wässerigen Lösung und der Fähigkeit derselben, „Diazoreaktion“ zu geben, hervorgeht.

Sehr deutlich zeigt folgender Reagensglasversuch die Umlagerungsfähigkeit der Iso-Diazo- in gewöhnliche Diazoverbindungen und umgekehrt.

Eine frisch bereitete Iso-Diazo-Naphtalin-Natrium-Lösung wird durch äusserst wenig Schwefelsäure in Diazo-Naphtalin-Sulfat übergeführt. Gibt man einen Teil desselben in verdünnt alkalische R-Salzlösung, so tritt sofort Rotfärbung ein, während der zweite Teil, in ganz konzentriert alkalische R-Salzlösung gegossen, nicht die geringste Farbstoffbildung bewirkt.

Seiner Säurenatur entsprechend, vermag Iso-Diazo-Naphtalin auch mit andern Metallen Salze zu bilden. Auch diese zeigen in wässeriger Lösung und feuchtem Zustande dieselbe Unbeständigkeit, wie die Alkalisalze. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich ohne Ausnahme ziemlich schnell. Mehrere dieser Salze sind im experimentellen Teil beschrieben.

In vollkommener Uebereinstimmung mit der Nitrosaminformel der Iso-Diazoverbindungen steht die Thatsache, dass sie sehr leicht und glatt durch Oxydation mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung in die entsprechenden Diazosäuren übergehen.

Bei verschiedenen Versuchen, umgekehrt von der Diazo-Naphtalinsäure durch Reduktion in alkalischer Lösung zu dem Iso-Diazo-Naphtalin zu gelangen, konnte bisweilen durch die „Iso-Diazo-Reaktion“ die Gegenwart des Iso-Diazo-Naphtalins festgestellt werden, doch war es nicht möglich, dieses in fester Form zu isolieren.

$$C_{10}H_7NH.NO \rightleftarrows C_{10}H_7NH.NO_2.$$

Sehr interessant ist das Verhalten des Iso-Diazo-Naphtalins beim Methylieren. Dem Natrium- und dem Silber-

salz des Iso-Diazo-Naphtalins kommen zwei verschiedene Formeln zu, wie daraus hervorgeht, dass ersteres beim Methylierungsprozesse einen Stickstoff- [α], letzteres dagegen einen Sauerstoffester [β] liefert.

$C_{10}H_7NNa-NO$ ↓	$C_{10}H_7N=NOAg$ ↓
$C_{10}H_7N(CH_3)NO$	$C_{10}H_7N=NOCH_3$
β-Naphtylmethylnitrosamin	β-Diazo-Naphtalinmethylester

Der α-Ester ist ein fester, krystallisierter, beständiger Körper von Nitrosamincharakter, der als solcher mit Phenol und Schwefelsäure die *Liebermann*sche Reaktion gibt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ohne Gasentwicklung ein.

Der β-Ester dagegen konnte nur als nicht zu reinigendes, sehr leicht unter Gasentwicklung zersetzliches braunes Oel erhalten werden, das vollkommenen Diazocharakter zeigt, z. B. mit Naphtylamin und Eisessig charakteristische Diazofärbung gibt, ferner mit Wasser und etwas ammoniakalischer R-Salzlösung geschüttelt, starke Rotfärbung bewirkt.

Zum Vergleiche wurde der *Pechmann*sche [1]) p-Nitro-Diazo-Benzolmethyläther ($NO_2-C_6H_4N=NOCH_3$) dargestellt und auch dieser — sonst viel beständigere — Ester zeigte die Eigenschaft, sehr schnell zu verseifen. Mit wenig ammoniakalischer R-Salzlösung [2]) und Wasser geschüttelt, gibt er intensive „Diazo-Reaktion“.

Kurzes Kochen mit 15 % Natronlauge bewirkte — unter nur ganz geringer Stickstoffentwicklung — Verseifung und Umlagerung des Esters zu p-Nitro-Iso-Diazo-Benzol-Natrium (Ausbleiben der „Diazo-“, Eintreten der „Iso-Diazo-Reaktion“) und es gelang auch, dieses Salz in fester Form zu isolieren.

---

[1]) Berichte 27, 672.

[2]) Ein Tropfen!

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verharzt der grösste Teil des β-Iso-Diazo-Naphtalin-β-Methylesters, die in geringer Menge isolierbaren Zersetzungsprodukte sind: β-Naphtol und β-Jod-Naphtalin.[1]) Es sei hier daran erinnert, dass auch unter den Zersetzungsprodukten des entsprechenden Benzolderivates Jodbenzol sich findet.

Umgekehrt kann man auch durch Entalkylierung der Nitrosamine zu den Iso-Diazoverbindungen gelangen. Beim Eintragen kleiner Mengen von β-Naphtyl-Methylnitrosamin in schmelzendes Alkali wird nicht etwa die Nitrosogruppe abgespalten, sondern die Methylgruppe wird aboxydiert und durch Wasserstoff ersetzt.

$$C_{10}H_7N.CH_3 - NO \rightarrow C_{10}H_7NH - NO.$$

Gleichzeitig werden noch andere Produkte in geringer Menge gebildet. Das Iso-Diazo-Naphtalin lässt sich nach dem Ansäuern leicht durch alkalische R-Salzlösung nachweisen.

Das

α-Iso-Diazo-Naphtalin

$C_{10}H_7NH.NO$

fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure zu der eiskalten wässerigen Lösung des zugehörigen Kalisalzes als anfangs weisser, sich schon in der Flüssigkeit bald gelb und braun färbender Niederschlag. Es ist somit noch unbeständiger als das β-Iso-Diazo-Naphtalin und konnte — wie dieses — nicht näher untersucht werden.

Da das Alkalisalz des α-Iso-Diazo-Naphtalins sich nicht, wie die entsprechende β-Verbindung, in einer konzentrierten alkalischen Ferricyankaliumlösung darstellen liess, wurde

---

[1]) Jodnaphtalin bildet sich nicht erst bei Behandeln des Esters mit Schwefelsäure, wurde aber erst nach der Zersetzung des Esters isoliert, da es vorher schwer von diesem zu trennen ist.

es in kleinen Portionen — mittelst konzentrierter Kalilauge — aus der Zinkverbindung des β-Diazo-Naphtalins gewonnen.

Das Verhalten des α-Iso-Diazo-Naphtalin-Kaliums ist ganz ähnlich dem der β-Iso-Diazo-Naphtalin-Alkalisalze. Im allgemeinen sind die Verbindungen des letztern etwas beständiger als die des erstern.

Leichte Zersetzbarkeit an der Luft und in wässeriger Lösung, Beständigkeit in Alkali, Umlagerungsfähigkeit zu gewöhnlichem (α-) Diazo-Naphtalin unter dem Einfluss der Säuren in der Kälte, Bildung von Naphtol — hier α-Naphtol, beim Kochen mit Mineralsäuren — alle diese der β-Verbindung zukommenden Eigenschaften besitzt auch die α-Verbindung.

Auffallend ist die ziemlich grosse Unbeständigkeit einiger der hier beschriebenen Iso-Diazoverbindungen im Vergleich zu der viel grösseren Beständigkeit analoger Körper. Doch erklärt sich dies auf folgende Weise:

Nach den bisherigen Erfahrungen hat sich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass die Isomerisation der Diazokörper um so leichter erfolgt, je mehr saure Substituenten der betreffende Kern enthält.

Daher die grosse Neigung z. B. des p-Nitranilins, sich zu isomerisieren, daher die leichte Umwandlung der Diazo-Benzolsulfosäure in die Isoverbindung, und daher auch die geringere Neigung des Diazo-Benzols und der Diazo-Naphtaline, sich umzulagern. Und als zweite Gesetzmässigkeit ergibt sich, dass durch Gegenwart saurer Substituenten die Beständigkeit der isomerisierten Körper erhöht wird. So ist der p-Nitro-Diazo-Benzol-Methyläther ein beständiger fester Körper, während die entsprechenden Verbindungen des Benzols und Naphtalins äusserst unbeständige Oele darstellen; so ist z. B. das freie p-Nitrophenyl-Nitrosamin

sehr beständig im Vergleich mit den freien Nitrosaminen des Benzols und der Naphtaline.

Dieselbe Gesetzmässigkeit scheint sich auch auf die Klasse der Diazosäuren zu erstrecken, wenigstens weisen die bis jetzt erhaltenen — noch nicht veröffentlichten — Resultate darauf hin. So ist z. B. die p-Nitro-Diazo-Benzolsäure eine viel beständigere Substanz als die andern bisher bekannten Diazosäuren. (*Bamberger,* Zürcher Chem. Ges., 31. Mai 1894.)

β-Diazo-Naphtalinsäure

$C_{10}H_7NH - NO_2$.

Dieselbe kann — zugleich mit Naphtalin 2.1 Diazo-Oxyd und β-Iso-Diazo-Naphtalin — durch direkte Oxydation von β-Diazo-Naphtalinchlorid mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung erhalten werden. Eine viel reinere Säure und dazu in viel besserer Ausbeute erhält man, wenn man zuerst das β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natrium darstellt und dieses durch Oxydation mit Ferricyankalium zu der um ein Sauerstoffatom reicheren Diazosäure überführt.

$$C_{10}H_7NH - NO \rightarrow C_{10}H_7NH{-}NO_2.$$

Den Vorgang bei dieser Oxydation fasst *Bamberger* [1]) so auf, dass zunächst alkylierte Nitroso-Hydroxylamine entstehen, die sich dann in alkalischer Lösung zu den Nitraminen umlagern:

$$C_{10}H_7NH.NO \rightarrow C_{10}H_7N(OH).NO \rightarrow C_{10}H_7NH.NO_2$$ [2])

Die Diazosäure ist eine ziemlich beständige Substanz. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter Verpuffung.

[1]) Berichte 27, 914.

[2]) Diese Ansicht ist nach den neuesten Untersuchungen *Bambergers* (Berichte 27, 1548) und *Wohls* (Berichte 27, 1432) nicht mehr haltbar.

Wie viele andere Körper — die nicht ohne Zersetzung schmelzen — zeigen auch die Diazosäuren die Eigenschaft, je nachdem man sie langsam oder schnell erhitzt, niedriger oder höher zu schmelzen. Der Schmelzpunkt der β-Diazo-Naphtalinsäure wechselt so zwischen 131,5 ° und 136 °.

Ihrem Säurecharakter entsprechend, vermag die Diazosäure leicht Salze zu bilden. Die Alkalisalze bilden sich beim Auflösen der Säure in Alkalien oder Alkalicarbonaten. Stärkere Säuren scheiden daraus wieder die freie Diazosäure ab. Die Salze der Schwermetalle werden durch Vermischen von Salzlösungen der betreffenden Metalle mit einer Lösung von diazosaurem Alkali erhalten und sind teils beständige, teils unbeständige Verbindungen, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind.

Gegen Mineralsäuren ist die Diazosäure sehr empfindlich. Beim Erwärmen derselben mit wenig verdünnter Schwefelsäure tritt erst starke Gelbfärbung, dann Trübung der Flüssigkeit ein.

Schnell, leicht und glatt wird die Umlagerung der Diazosäure zu 2 Amido — 1 . Nitronaphtalin in Eisessiglösung durch wenig konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

$$C_{10}H_7NH.NO_2 \rightarrow C_{10}H_6\begin{cases}NO_2\ ^{1)}\\NH_2\ ^{2)}\end{cases}$$

Diese Reaktion — für die Beurteilung der Konstitution der Säure von grosser Bedeutung — ist eines der vielen Beispiele intramolekularer Atomwanderung. Von ähnlichen Fällen sei hier nur die ganz analog verlaufende Umlagerung des erst kürzlich durch *Bamberger* [1]) dargestellten Phenylhydroxylamins zu p-Amidophenol in saurer Lösung erwähnt:

[1]) Berichte 27, 1347.

$$C_6H_5NH.OH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$$

Berücksichtigt man diese mit besonderer Leichtigkeit eintretende Umlagerung der Diazosäuren, so liegt die Vermutung nahe, dass auch bei den üblichen, mittelst Salpetersäure ausgeführten Nitrierungsprozessen das Säureradikal zunächst in die doch viel reaktionsfähigere Seitenkette eintritt und dann erst — unter dem Einflusse der überschüssigen Säure — in den Kern wandert. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist es denn auch *Bamberger* [1]) wirklich gelungen, die Diazo-Benzolsäure durch direkte Nitrierung der Seitenkette synthetisch darzustellen, indem er Stickstoffpentoxyd auf die ätherische Lösung von Anilin einwirken liess. Weitere Versuche dieser Art sind zurzeit im hiesigen Laboratorium im Gang und haben zum Teil schon günstige Resultate ergeben.

Wie mir Herr Professor Dr. *Bamberger* mitteilte, ist es ihm — nach dem für die Diazosäure beschriebenen Verfahren — unter Anwendung von salpetriger Säure und Anilin in ätherischer Lösung gelungen, zu dem Iso-Diazo-Benzol zu gelangen. Dasselbe liess sich deutlich mittelst der „Iso-Diazo-Reaktion" nachweisen, doch war die Ausbeute zu gering, um es in fester Form isolieren zu können.

Gegen Natriumamalgam ist die Diazosäure in der Kälte ziemlich beständig, bei Reduktionsversuchen wurde die grösste Menge der Säure unverändert zurückgewonnen. Dagegen bildet sich in der Wärme unter dem Einfluss des Natriumamalgams als Hauptprodukt β-Naphtylamin, daneben wenig Naphtalin.

Um die Bildung des ausserhalb der Naphtylgruppe befindlichen Wasserstoffatomes festzustellen, wurden der α- und β-Ester der Diazosäure dargestellt.

[1]) Berichte 27, 1347.

β-Diazo-Naphtalinsäure α- und β-Methylester

$C_{10}H_7N.CH_3 — NO_2$ $C_{10}H_7N = NO.OCH_3$

α-Ester β-Ester

Ersterer wird leicht in krystallisierter Form bei Methylierung von diazosaurem Natrium gewonnen, letzterer entsteht — ölförmig oder fest — neben dem α-Ester bei Einwirkung von Jodmethyl auf diazosaures Silber. Der Methylierungsprozess verläuft also hier ebenso wie bei den Iso-Diazoverbindungen. Beide Ester unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wesentlich von einander. Der α-Ester gibt die *Liebermann*sche Reaktion.[1]) Der β-Ester hat grosse Aehnlichkeit mit einer Diazoverbindung. Bei gelindem Erwärmen mit Eisessig und Naphtylamin gibt er deutliche Diazoreaktion. Kocht man ihn mit Alkali oder erwärmt man ihn äusserst schwach mit wenig konzentrierter Salzsäure, versetzt mit einem Tropfen R-Salzlösung und macht ammoniakalisch, so tritt sofort sehr deutliche Rotfärbung ein.

Der α-Ester zersetzt sich mit verdünnter Schwefelsäure gekocht unter Gelbfärbung, dann Trübung der Flüssigkeit, jedoch ohne N-Entwicklung, während bei gleicher Behandlung der β-Ester deutlich Stickstoff entwickelt.

Anmerkung. Verreibt man den β-Ester mit wenig konzentrierter Salzsäure in der Kälte, macht dann schwach alkalisch und gibt einige Tropfen R-Salzlösung zu, so tritt starke „Diazo-Reaktion“ ein.

Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird der β-Ester in β-Iso-Diazo-Naphtalin-Kalium übergeführt (Ausbleiben der „Diazo-“, Eintreten der „Iso-Diazo-Reaktion“).

[1]) Diese Reaktion ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass auch die Diazosäuren unter dem Einflusse von Mineralsäuren wenig salpetrige Säure abspalten.

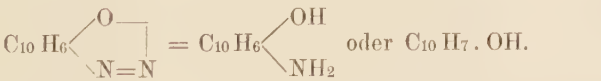
Das

Naphtalin 2.1. Diazo-Oxyd

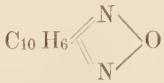
bildet sich bei der Oxydation von Diazo-Naphtalin-Chlorid in stark verdünnter alkalischer Ferricyankaliumlösung. Das Alkali ist hier nicht im stande, die Iso-Diazoverbindung zu bilden, und die Oxydation findet in der Art statt, dass sich zunächst das β-Diazo-α-Naphtol bildet, das dann unter Wasseraustritt in das Anhydrid übergeht.

Dieser Körper hat keinen ausgesprochenen Diazocharakter. Er lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren, ist löslich in warmem verdünnten Alkali und in warmen verdünnten Säuren, daraus beim Erkalten wieder auskrystallisierend. Bei längerem Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Bildung von wenig α-Naphtol ein.

Wichtig für die Beurteilung der Konstitution ist die Reduktionsfähigkeit des Diazo-Oxydes zu α-Naphtol oder β-Amido-α-Naphtol, je nachdem man mittelst Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure in der Wärme oder Kälte reduziert.



Von dem isomeren (durch *Goldschmidt* dargestellten) Anhydrid des o-Naphtalin-Dioxims



unterscheidet sich das Oxyd

1. durch seine Farbe; es konnte, auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, Benzol-Ligroïn, Kochen mit Tierkohle, nicht als weisser Körper erhalten werden.
2. durch seine Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen,
3. seine Reduktionsfähigkeit zu α-Naphtol respektive β-Amido-α-Naphtol, während obiges Anhydrid durch Reduktion in Naphtylendiamin übergehen müsste.

Experimenteller Teil.

Darstellung des β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natriums

$C_{10} H_7 N Na — NO.$

10 g gut pulverisiertes β-Naphtylamin werden mit 70 ccm Wasser und — wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorides in Salzsäure — zunächst nur 7 ccm konzentrierter Salzsäure (36 %) so lange erwärmt, bis Lösung des salzsauren Salzes eingetreten ist. Damit das Salz sich in feinverteiltem Zustande ausscheidet, wird unter fortwährendem Umrühren auf 0 ° abgekühlt.

Zu dem Krystallbrei gibt man noch 20 ccm 36 %ige Salzsäure und zugleich kleine Eisstückchen, so die Eigenschaft starker Säuren, mit Eis eine Kältemischung zu geben, benutzend.

Unter den üblichen Vorsichtsmassregeln wird nunmehr mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser vorsichtig diazotiert. Sollte die — meist hellbraune — Diazolösung nicht klar sein, so filtriert man, gibt zu dem Filtrat 25 g festes, pulverisiertes, wasserhaltiges Natriumacetat, und giesst nun die Lösung in dünnem Strahle und unter fortwährendem Umrühren in eine stark gekühlte — erst kurz zuvor bereitete — Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 125 ccm Wasser, der man noch 60 g fein pulverisiertes Ferricyankalium zugesetzt hat und zu der man während des Eingiessens der Diazolösung von Zeit zu

Zeit einige Eisstückchen zugibt. Bei richtigem Verfahren tritt nur geringe Gasentwicklung, fast keine Schaumbildung ein. Oft sofort, meist nach ganz kurzer Zeit (Stehenlassen bei 0 °) beginnt die Ausscheidung des β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natriums, die als beendet anzusehen ist, wenn einige Tropfen einer alkalischen R-Salzlösung keine Rotfärbung mehr geben. Oft war die Umlagerung des Diazo-Naphtalins schon nach einer halben Stunde, manchmal erst nach ein bis zwei Stunden beendet.

Das Natriumsalz wird — um es von dem ungelöst gebliebenen Ferricyankalium zu trennen — vorsichtig auf eine Nutsche abgegossen, mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgewaschen und dann im kohlensäurefreien Vacuum-exsiccator unter Lichtabschluss auf porösem Thon getrocknet.

In der vom Natriumsalz abfiltrierten Flüssigkeit sind selten ganz geringe Spuren von β-Diazo-Naphtalinsäure nachweisbar.

Die Reinigung des β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natriums wird am besten bewirkt durch Auflösen in vorher erwärmtem absolutem Alkohol, Filtration, Abkühlen des Filtrates und Ausfällen des Salzes mit absolutem Aether.

Ausbeute bis 10 g an reinem Natriumsalz aus 10 g β-Naphtylamin.

Das

β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natrium

$C_{10}H_7N.NaNO.H_2O$

krystallisiert in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die in trockenem Zustande unter Licht- und Luftabschluss ziemlich beständig sind. Unter dem Einflusse der atmosphärischen Kohlensäure tritt jedoch bald unter Braunfärbung Zersetzung ein, schneller wenn die Substanz nicht ganz trocken ist.

In Wasser ist es leicht löslich und kann aus dieser Lösung durch Kochsalz oder konzentrierte Natronlauge ausgesalzen werden. In alkalifreiem Wasser tritt nach kurzer Zeit Braunfärbung und Zersetzung ein, schneller beim Erwärmen. Dagegen löst sich das Alkalisalz in Alkalien ohne Zersetzung, leichter in der Wärme wie in der Kälte, und kann somit auch aus heissen Alkalien umkrystallisiert werden.

In warmem absolutem Alkohol ist das Salz ziemlich löslich und krystallisiert daraus zum Teil beim Erkalten in durchsichtigen, weissen, kleinen Platten.

Genau wie das β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natrium verhält sich das entsprechende Kalisalz.

Das

Iso-Diazo-Naphtalin-Silber

$C_{10} H_7 N Ag — NO$

wird erhalten durch Versetzen der wässerigen Natriumsalzlösung mit Silbernitratlösung. Es fällt aus als weisser, flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag, der sich bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt. Derselbe wird abgenutscht, erst mit wenig Wasser, dann mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether ausgewaschen und auf Thon im Vacuumexsiccator unter Lichtabschluss getrocknet.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit sowohl des Natrium- als auch des Silbersalzes ist bei Darstellung des letztern möglichst schnell zu verfahren.

Das trockene Silbersalz verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, ziemlich heftig. In trockenem Zustande lässt es sich — im Dunkeln — längere Zeit aufbewahren.

	$C_{10} H_7 N Na . NO H_2 O$	$C_{10} H_7 N Ag . NO$
Analyse:	Na: ber.: 10,86 %	Ag: ber.: 38,67 %
	gef.: 10,72 %	gef.: 38,15; 38,20 %

Die Analyse des Silber- und des (lufttrockenen) Natriumsalzes machte insofern grosse Schwierigkeiten, als es nicht leicht war, trockene und noch ganz unzersetzte Substanz zu erhalten.

Die bei den Stickstoffbestimmungen erhaltenen Zahlen waren nie ganz genau, da durch die übergeleitete Kohlensäure schon ein Teil der Substanz zersetzt wurde.

Die Silberbestimmung wurde nach der von *Volhard*[1]) angegebenen Methode ausgeführt, die sich für alle explosiven Silbersalze eignen soll.

Die Substanz wird in einem *Rose*schen Tiegel mit Schwefelammonium übergossen, dieses auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der jetzt nicht mehr verpufft, wird zur Ueberführung in Silber erst an der Luft, dann im Wasserstoffstrome geglüht.

Nach dieser Methode wurden auch die andern in dieser Arbeit beschriebenen Silbersalze analysiert.

Auch andere Salze können durch Ausfällen mit den entsprechenden Metall-Lösungen erhalten werden. Alle Salze zeigen die leichte Zersetzbarkeit, besonders beim Kochen mit Wasser tritt bei allen Zersetzung ein unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Sehr schwer lösliche Niederschläge stellen dar: das Barium-, Blei-, Magnesium-, Quecksilber- und Kupfersalz.

β-Naphtyl-Methyl-Nitrosamin.

$C_{10} H_7 N (CH_3) NO.$

5 g Natriumsalz lässt man mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl und 20 ccm Methylalkohol ungefähr eine Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt dann $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler,

---

[1]) *Thiele*, Ann. d. Ch. 270, 19.

destilliert den grössten Teil des Alkohols ab, lässt erkalten, giesst die Nitrosaminlösung von eventuell schon abgeschiedenen Nitrosaminkrystallen in kaltes Wasser ab. Dadurch abgeschiedenes Nitrosamin wird auf einem Filter gesammelt, der Rest durch Ausäthern gewonnen.

Das Nitrosamin wird am besten durch fraktionierte Krystallisation aus heissem Ligroïn gereinigt. Schmelzpunkt R = 86 °. [1])

Das Nitrosamin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroïn, aus dem es in glänzend-weissen, federartig gruppierten Nädelchen krystallisiert. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und gibt die *Liebermann*sche Reaktion.

$C_{10}H_7N(CH_3).NO$

N. ber.: 15,09 %

gef.: 14,95 %

β-Iso-Diazo-Naphtalin-β-Methyläther

$C_{10}H_7N = N.OCH_3$.

5 g Silbersalz und etwas mehr als die äquivalente Menge Jodmethyl — jedes mit 10 g natriumtrockenem Aether angeschüttelt — wurden mit einander vermischt und unter Eiskühlung und Lichtabschluss zirka zwölf Stunden sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt ein brauner, ölförmiger Körper zurück, der sich leicht unter Gasentwicklung zersetzt. Ueberlässt man ihn einige Zeit im Vacuum sich selbst, so tritt vollständige Zersetzung ein, es bleibt eine durch Gasentwicklung aufgeblähte, kohlige Masse zurück. Der Aether ist leicht verseifbar und gibt Diazoreaktionen.

Verhalten des Aethers gegen Schwefelsäure.

Man kocht den Ester zirka eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung mit verdünnter Schwefelsäure. Der grösste

[1]) R = Normalthermometer der physikalischen Reichsanstalt zu Berlin.

Teil desselben verharzt unter Stickstoffentwicklung. Die Flüssigkeit wird in demselben Kolben alkalisch gemacht und durch Uebertreiben mit Wasserdampf ein weisser, fester Körper erhalten, der nach dem Glühen mit Natrium Jodreaktion (Jodsilber) gab, nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 54,5° schmolz, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. war.

Er wurde mit einer Probe von Herrn Professor *P. Jacobson* zur Verfügung gestelltem β-Jodnaphtalin verglichen und zeigte alle Eigenschaften desselben.[1]) Mit Wasser gekocht, gibt Jodnaphtalin einen an Diphenyl erinnernden Geruch.

(Das β-Jodnaphtalin wurde gereinigt durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Es krystallisiert so in kleinen, glänzenden, weissen Blättchen.)

Der alkalische, von Jodnaphtalin befreite Rückstand wurde angesäuert und dadurch wenig β-Naphtol (Schmelzpunkt 122; Chloroformreaktion, Löslichkeit in Alkali und Soda) abgeschieden.

Es scheint, dass bei kürzerer Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz sich mehr Naphtol, bei längerer Einwirkung mehr Jodnaphtalin bildet, jedoch wurden beide Produkte stets nur in geringer Menge erhalten.

Darstellung von α-Iso-Diazo-Naphtalin-Kalium.

2 g pulverisiertes α-Naphtylamin werden in 18 ccm Wasser und 1,4 ccm 36 %iger Salzsäure bis zur Lösung erwärmt, abgekühlt und nach Zusatz von 4 ccm 36 %iger Salzsäure mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 4 ccm Wasser diazotiert. (Siehe S. 25.)

Die filtrierte Diazolösung wird in eine Lösung von 2 g Zinkchlorid in 4 ccm Wasser gegossen, die gelbe Zink-

[1]) *Jacobson*, Berichte 14, 804.

verbindung abfiltriert und nun mit 15 ccm Wasser sorgfältig angerührt.

Inzwischen hat man eine Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 18 ccm Wasser mittelst Kältemischung stark gekühlt. Ein Teil des Kaliumhydroxyds scheidet sich dabei wieder aus und in diesen Brei gibt man oben erwähnte mit Wasser angerührte Zinkverbindung unter fortwährendem Umrühren. Darauf wird das Gemisch sofort in einer Porzellanschale möglichst schnell erhitzt (bis eine Probe der Flüssigkeit keine R-Salzreaktion mehr gibt), mit 30 bis 50 ccm heissem Wasser verdünnt und heiss filtriert. Aus dem sich abkühlenden Filtrate scheidet sich das Iso-Kalisalz in schönen, flimmernden Krystallblättchen ab. Das auf dem Filter zurückgebliebene Zersetzungsprodukt zieht man nochmals mit heisser Kalilauge aus, filtriert und kühlt ab. Auf dieselbe Methode wurde auch das Kalisalz des β-Iso-Diazo-Naphtalins erhalten. Die Ausbeute ist wechselnd, das Maximum betrug 60 % vom Gewicht des angewandten Naphtylamins.

Das Kalisalz kann durch Auflösen in warmem absolutem Alkohol und durch Ausfällen mit Aether gereinigt werden.

Das α-Iso-Diazo-Naphtalin-Kalium krystallisiert in silberweissen, glänzenden Blättchen und hat dieselben Eigenschaften wie das β-Iso-Diazo-Naphtalin-Natrium.

Das Silbersalz entspricht vollkommen der analogen β-Verbindung.

$C_{10}H_7 . NAg . NO$ Ag: ber.: 38,67 % gef.: 38,18 %.

Verhalten von α- und β-Diazo-Naphtalin gegen Alkalien.

A. Versuche mit auf gewöhnlichem Wege erhaltener saurer (HCl) Diazo-Lösung.

I. Kalilauge in verschiedener Konzentration. — In der Kälte und Wärme trat stets starke Gasentwicklung, Bräu-

nung der Lösung, oft Abscheidung eines braunen Körpers ein. Die „Diazo-Reaktion“ nahm ab, die „Iso-Diazo-Reaktion“ trat ein. Sowohl beim Erhitzen einer so erhaltenen Lösung, als auch beim Eintragen von Diazolösung direkt in heisse Kalilauge erhält man Iso-Kalisalz (Abkühlen des heissen Filtrats), doch war die Ausbeute stets sehr schlecht.

Noch ungünstiger waren die Resultate bei Anwendung von Natronlauge.

II. Kalilauge in verschiedener Konzentration, versetzt mit verschiedenen Salzen, die ein Aussalzen bezwecken sollten. — Auch hierbei wurden keine günstigen Resultate erhalten. Meist trat nach kurzer Zeit Bräunung der Lösung und Ausscheidung eines braunen Zersetzungsproduktes ein.

Nach Versetzen der Diazolösung mit Natriumacetat und Zugabe dieser Lösung zu stark konzentrierter Kalilauge schied sich ein weisses Salz aus, die „Iso-Diazo-Reaktion“ nahm zu, doch erhielt man die Diazoreaktion auch noch nach mehrstündigem Stehen. Nach und nach trat Zersetzung ein, schneller beim Erwärmen.

Auch hier waren die Resultate bei Anwendung von Natronlauge ungünstigere.

B. Die Wirkung der freien Säure wird aufgehoben.

Dies wurde hier erreicht durch Anwendung der auf Seite 30 beschriebenen Diazo-Zinkverbindung.

Bei Anwendung ganz geringer Mengen dieser Zinkverbindung und eines bedeutenden Ueberschusses von 50 bis 75 % Kalilauge konnten bei ganz sorgfältigem Arbeiten bis 75 % Kalisalz (bezogen auf angewandtes Naphtylamin) erhalten werden, doch wäre es zu mühsam, so nennenswerte Mengen von Isosalz darzustellen. (Vergleiche Darstellung des α-Iso-Diazo-Naphtalin-Kaliums, Seite 30.)

60 % Ausbeute an β-Iso-Diazo-Naphtalin-Kalium wurden auch erhalten bei Eintragen der (oben beschriebenen)

aus zwei g β-Naphtylamin erhaltenen, mit Wasser angerührten Diazo-Zinkverbindung in 100 ccm eiskalter 50%iger Kalilauge, und nachheriges schnelles Erhitzen, Filtrieren, Abkühlen etc.

β-Diazo-Naphtalinsäure

$C_{10} H_7 NH — NO_2$.

Das nach oben beschriebener Methode erhaltene β-Diazo-Naphtalin-Natrium wird abfiltriert, noch filterfeucht in Wasser gelöst und diese Lösung in eine alkalische Ferricyankaliumlösung gegossen. Für je 5 g angewandtes β-Naphtylamin wurden 250 ccm Wasser zur Lösung des Natriumsalzes, zur Oxydation 30 g Ferricyankalium und 5 g Kaliumhydroxyd zusammen in 100 ccm Wasser angewandt. Sobald eine Probe der Lösung keine „Iso-Diazoreaktion" mehr gibt (24—48 Stunden), wird filtriert, im Filtrate der Hauptteil des Alkalis durch Schwefelsäure 1 : 2 abgestumpft (Kühlung!), dann bis zur schwach sauern Reaktion Essigsäure zugesetzt. Die Diazosäure scheidet sich in weissen Flocken ab, die filtriert, mit Wasser gewaschen und auf porösem Thon im Vacuum unter Lichtabschluss getrocknet werden.

Das Filtrat wird ausgeäthert, der Aether zum grössten Teile abdestilliert. Den letzten Rest lässt man freiwillig verdunsten. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Umkrystallisieren die reine Säure. Ausbeute bis 65 % an Gewicht des angewandten Naphtylamins.

Zur Reinigung der Säure eignen sich Alkalien, die sie — besonders in der Wärme — leicht aufnehmen und auf Säurezusatz wieder absetzen.

Aus einer konzentrierten Lösung der Säure in absolutem Alkohol kann man sie durch Wasser, dem man etwas Essigsäure zusetzt, ausfällen.

Schon ziemlich reine Säure krystallisiert man am besten aus heissem Benzol um.

Die Säure krystallisiert in kleinen, weissen, fettglänzenden Blättchen.

Sie ist wenig in Wasser löslich. Organische Lösungsmittel nehmen sie leicht auf, nur Ligroïn löst sowohl in der Kälte als auch in der Wärme sehr wenig.

Die Diazosäure ist ziemlich beständig gegen verdünnte Essigsäure. Ihr Verhalten gegen Mineralsäure ist im theoretischen Teil geschildert.

Da die Diazosäure explosiv ist, muss die Analyse derselben — sowie ihrer Derivate — mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Nur durch Anwendung einer langen Kupferspirale (20 cm) konnte vermieden werden, dass Stickoxyde in die Vorlage gelangten. Mittelst Jodkaliumstärke wurde jedesmal die Kalilauge auf solche geprüft. Da die Substanz mit viel Kupferoxyd gemischt werden muss, wurde stets etwas zu viel Wasserstoff erhalten. Das hier Gesagte gilt auch für die Analysen der Iso-Diazo-Derivate und des Diazo-Oxydes.

Analysen: $C_{10}H_7NH.NO_2$

C: ber.: 63,79 %; gef.: 64,29; 64,05; 63,72 %
H: ber.: 4,26 %; gef.: 4,58; 4,59; 4,63 %
N: ber.: 14,93 %; gef.: 14,96; 15,06 %.

Ihrer Säurenatur entsprechend hat die Diazosäure grosse Neigung, Salze zu bilden, die zum Teil sehr gut krystallisieren.

Das Natrium- und Kaliumsalz werden in krystallinischem Zustand erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Natrium- resp. Kaliumalkoholat zu einer ganz konzentrierten alkoholischen Diazosäurelösung. Dieselben sind löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Das Silbersalz $C_{10}H_7N_2O_2Ag$ fällt aus nicht zu konzentrierter wässeriger Lösung eines Alkalisalzes als glänzend krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag auf Zusatz von Silbernitratlösung aus. Es ist in kaltem, auch heissem Wasser wenig löslich, dagegen löslich in Ammoniak.

Das Bleisalz hat ein ähnliches Aussehen wie das Silbersalz und ist in kaltem und kochendem Wasser kaum löslich.

Das Baryumsalz scheidet sich als glänzender Krystallbrei aus, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus in silberglänzenden, weissen Nädelchen.

Als weisse, teils flockige, teils krystallinische Niederschläge werden ferner noch das Calcium-, Cadmium und Quecksilberoxydsalz erhalten. Dieselben sind auch beim Kochen mit Wasser beständig.

Das Kupfersalz — ein grünlich-weisser Niederschlag — ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisiert daraus beim Erkalten in sehr schönen glänzenden Kryställchen.

In der Kälte stellen auch das Zink- und Mercurosalz weisse Körper dar, die sich jedoch beim Erwärmen mit Wasser unter Braunfärbung zersetzen.

$C_{10}H_7 . N Ag . NO_2$ ber.: Ag: 36,58 %; gef.: 36,14 %.
$C_{10}H_7 . N Na . NO_2$ ber.: Na: 10,96 %; gef.: 11,23 %.

Umlagerung der Diazosäure zu β-Amido-α-Nitronaphtalin.

$$C_{10}H_7 . NH . NO_2 \rightarrow C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2\,\alpha \\ NH_2\,\beta \end{cases}$$

4 g Diazo-Säure werden in 180 ccm Eisessig gelöst, dazu ein abgekühltes Gemisch von 2 ccm konzentrierter

Schwefelsäure in 5 ccm Eisessig zugegeben. Nach fünf bis sechsstündigem Stehen bei Zimmertemperatur giesst man die Lösung in zirka 1½ Liter kaltes Wasser und lässt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene braune Reaktionsprodukt wird abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser gereinigt. Die essigsaure Lösung wird ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert.

Das Umlagerungsprodukt krystallisiert aus Wasser in langen, goldgelben, glänzenden Nadeln und ist identisch mit dem β-Amido-α-Nitronaphtalin, wie Schmelzpunkt (126°) und Stickstoffbestimmung

(ber.: N: 14,93 %; gef.: 15,06 %)

und Reduktion zu

1 . 2 . Naphtylen-Diamin

ergaben.

Ein Teil des nach oben beschriebener Methode erhaltenen β-Amido-α-Nitronaphtalins wurde mit Zinkstaub und Schwefelsäure so lange gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Dann wurde abgekühlt, das ausgeschiedene schwer lösliche 1 . 2 . Naphtylen-Diamin-Sulfat zugleich mit dem überschüssigen Zink abfiltriert, dies Gemenge im Becherglas mit Sodalösung übergossen und erwärmt, bis Lösung der abgeschiedenen Base eingetreten ist. Man filtriert heiss. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich das Diamin in glänzend weissen Blättchen ab, die nach dreimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 92° zeigten.

Das 1 . 2 . Naphtylen-Diamin gab mit Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung eine smaragdgrüne Färbung, die schnell in Olivengelb, dann in Braun übergeht. Mit Kaliumbichromat entstand ebenfalls smaragdgrüne, bald in gelb übergehende Färbung. (*Bamberger* und *Schiffelin*, Berichte 22, 1378.)

Diese Naphtylen-Diaminreaktionen blieben stets in stärker saurer Lösung aus.

α-Ester der Diazosäure

$C_{10}H_7 . N(CH_3) . NO_2$.

5 g Säure und 0,6 g Natrium — erstere in 25 g, letzteres in 8 g Methylalkohol gelöst — werden zusammen mit 5 g Jodmethyl zirka eine Woche lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ein grosser Teil des Methylesters scheidet sich in fester Form aus der Lösung aus. Derselbe wird abfiltriert, das Filtrat zirka eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt, der grösste Teil des Methylalkohols durch Destillation entfernt, nach dem Erkalten eventuell wieder abgeschiedener Ester abfiltriert, das Filtrat in alkalihaltiges Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Ester wird abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert.

Der Methylester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, schwerer in kaltem Ligroïn und kaltem Alkohol, weshalb heisse Lösungen mit letzteren sich zum Umkrystallisieren eignen. Aus Ligroin krystallisiert der Ester in sehr schönen, weissen, dendritisch angeordneten Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 109 ° (R). Der Ester gibt die *Liebermann*sche Reaktion.

$C_{10}H_7N(CH_3)NO_2$ N: ber.: 13,89 %; gef.: 13,96 %.

β-Ester der Diazosäure

$C_{10}H_7N = NOOCH_3$.

8 g diazonaphtalinsaures Silber und etwas mehr als die äquivalente Menge Jodmethyl, jedes mit 20 g absolutem Aether angeschüttelt, wurden mit einander vermischt und zirka 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluss sich selbst überlassen.

Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum verblieb eine feste Substanz, die sich als ein Gemenge des α- und β-Esters der Diazosäure erwies, die durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroïn von einander getrennt wurden. Die grösste Menge des in Ligroïn leichter löslichen β-Esters war in den beiden ersten heissen Ligroïnauszügen enthalten. Aus diesen scheidet sich zuerst der grössere Teil des schwerlöslichen α-Esters aus. Von diesem giesst man das Ligroïn ab, und nach dem Verdunsten desselben bleibt der β-Ester als Oel zurück, das nach längerem Stehen von selbst, schneller nach Einsäen eines Kryställchens der gleichen Substanz erstarrt.

Von noch anhängendem α-Ester kann nun der β-Ester durch nochmaliges Auflösen in Ligroïn, eindunsten lassen, und rechtzeitige Trennung der Lösung von dem immer sich zuerst ausscheidenden α-Ester gereinigt werden. Schmelzpunkt des reinen Produktes 40 ° (R.).

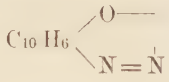
Der α-Ester — zum grössten Teil in den späteren Ligroïnauszügen enthalten — war sehr schwer zu reinigen; er zeigte erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol, dann aus Ligroïn, Schmelzpunkt und charakteristische Krystallform des α-Esters.

Der β-Ester ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in Wasser. Aus Ligroïn krystallisiert er in grossen, schönen, durchsichtigen, weissen Tafeln.

Er hat in flüssigem Zustande einen angenehmen blumenartigen Geruch. Auf Platinblech vorsichtig erwärmt, schmilzt er erst ruhig, dann tritt Gasentwicklung und endlich Verpuffung ein.

$C_{10}H_7N = NOOCH_3$ N: ber.: 13,89 %; gef.: 14,01 %.

2.1. Naphtalin-Diazo-Oxyd



Für Darstellung dieses Körpers gelten genau dieselben Vorschriften, wie bei β-Iso-Diazo-Naphtalin angegeben. Die Oxydationsmischung besteht hier aus einer Lösung von 25 g Natriumhydroxyd und 60 g Ferricyankalium in einem Liter Wasser (für 10 g β-Naphtylamin).

Auch hierbei soll beim Eingiessen der Diazolösung in die gekühlte Oxydationslauge weder Gasentwicklung noch Schaumbildung eintreten. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Oxyds in Büscheln von kleinen gelben Krystallnädelchen. Die Ausscheidung ist als beendigt anzusehen, wenn eine Probe der Flüssigkeit keine „Diazoreaktion“ mehr gibt (¾ bis 1½ Stunden). Dann filtriert man. Das Filtrat wird ausgeäthert, bis eine getrocknete Aetherprobe beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der Aether wird zum grössten Teil — unter 50 ° — abdestilliert, den letzten Rest lässt man in kleinen Glasschalen verdunsten.

Die vom Oxyd befreite Oxydationslauge enthält meist nur geringe Spuren von Diazosäure.

Zur Reinigung wird das Oxyd in kleinen Portionen aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es ist darauf zu achten, dass das Oxyd nur kurze Zeit mit dem heissen Wasser in Berührung bleibt, da sonst Zersetzung eintritt.

Schon reineres Oxyd kann durch Auflösen in sehr wenig heissem Benzol und Versetzen der erkalteten Lösung mit Ligroïn bis zur Trübung gereinigt werden.

Ausbeute bis zu 4 g aus 5 g β-Naphtylamin.

Das Oxyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn.

Aus Wasser (s. o) krystallisiert es in langen, gelben Nadeln, beim Verdunsten einer Benzollösung bleibt es in hübschen, durchsichtigen, bräunlichen, quadratischen Platten zurück. Schmelzpunkt: R = 75 °.

Das Oxyd ist sowohl in fester Form als auch in Lösung sehr lichtempfindlich.

Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig, zersetzt sich jedoch bei längerem Kochen in Wasser.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es ruhig und verbrennt dann unter leichtem Verpuffen.

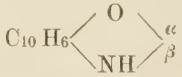
Bei längerem Kochen mit Alkali zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung und in einem Falle wurde unter den Reaktionsprodukten α-Naphtol nachgewiesen.

$C_{10} H_6 N_2 O$
C: ber.: 70,54 %; gef.: 70,73; 70,64 %.
H: ber.: 3,53 %; gef.: 3,98; 3,96 %.
N: ber.: 16,51 %; gef.: 16,69; 16,80 %.

Reduktion des 2.1. Diazo-Naphtalin-Oxyds.

1 g Oxyd wurde nach und nach in ein heisses Gemisch von 10 g Zinnchlorür und 20 g konzentrierter Salzsäure eingetragen. Nach Entfärbung der Lösung wurde abgekühlt, der weisse Niederschlag abgesaugt und zwei mal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die weissen, glänzenden Nadeln erwiesen sich als reines α-Naphtol vom Schmelzpunkt 95 °.

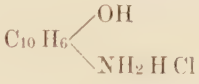
Die Mutterlauge wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert, nach kurzer Zeit trat Dunkelung ein. Es wurde ausgeäthert. Aus dem Aether schied sich nach kurzer Zeit das Zersetzungsprodukt des β-Amido-α-Naphtols,



Imido-Oxynaphtalin[1]) als violettes, sammetartiges Pulver ab.

[1]) Ann. 211, 55.

Durch Reduktion des Oxyds durch Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte entstand als Hauptprodukt salzsaures β-Amido-α-Naphtol, das leicht isoliert und gereinigt werden konnte und alle von *Liebermann*[1]) angegebenen Eigenschaften zeigte. Als Nebenprodukt entstand auch hier etwas α-Naphtol.



N % ber.: 7,18%; gef.: 7,04%.

[1]) Ann. 211, 54.

Kurze Inhalts-Uebersicht.

I. α- und β-Iso-Diazo-Naphtalin

$C_{10}H_7NH.NO$ (α- und β-Naphtylnitrosamin).

A. 1. Entstehen und Darstellung derselben aus α- und β-Diazo-Naphtalin in alkalischer Lösung

$$C_{10}H_7N=NOH \longrightarrow C_{10}H_7NH-NO$$

und umgekehrt Umlagerung des α- und β-Iso-Diazo-Naphtalins zu α- und β- Diazo-Naphtalin in saurer Lösung

$$C_{10}H_7NH-NO \longrightarrow C_{10}H_7N=NOH.$$

2. Eigenschaften und Reaktionen.
3. Salze $C_{10}H_7NMe-NO$ u. s. w.
4. Oxydation des β-Iso-Diazo-Naphtalins zu β-Diazo-Naphtalinsäure

$$C_{10}H_7NH-NO \longrightarrow C_{10}H_7NH-NO_2.$$

B. β-Naphtyl-Methyl-Nitrosamin $C_{10}H_7-N(CH_3)NO$ (β-Iso-Diazo-Naphtalin-α-Methylester).

1. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen.
2. Entalkylierung durch Kaliumhydroxyd

$$C_{10}H_7N(CH_3)NO \longrightarrow C_{10}H_7NH-NO$$

β-Iso-Diazo-Naphtalin.

C. β-Diazo-Naphtalin-Methylester $C_{10}H_7.N=N.OCH_3$ (β-Iso-Diazo-Naphtalin-β-Methylester).

Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen.

D. Allgemeine Gesetzmässigkeiten betreffend Entstehung und Beständigkeit von Iso-Diazo-Verbindungen.

II. β-Diazo-Naphtalinsäure

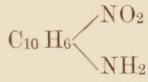
($C_{10}H_7NH.NO_2$ β-Naphtylnitramin).

A. 1. Darstellung aus β-Iso-Diazo-Naphtalin

$$C_{10}H_7NH.NO \longrightarrow C_{10}H_7NH.NO_2$$

durch Oxydation.

2. Eigenschaften und Reaktionen der Säure.
3. Salze $C_{10}H_7N.Me - NO_2$ u. s. w.
4. Umlagerung der Säure zu β-Amido-α-Nitronaphtalin

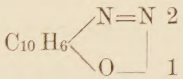


und Reduktion dieses zu 1.2. Naphtylendiamin.

B. β-Naphtyl-Methylnitramin $C_{10}H_7N(CH_3)NO_2$ (β-Diazo-Naphtalinsäure-α-Methylester).
Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen.

C. β-Diazo-Naphtalinsäure-β-Methylester $C_{10}H_7N = NOOCH_3$ (β-Naphtyl-Imido-Salpetersäure-Methylester).
Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen.

III. Naphtalin 2.1. Diazo-Oxyd



1. Darstellung durch Oxydation von β-Diazo-Naphtalin in verdünnt alkalischer Lösung.
2. Eigenschaften und Reaktionen.
3. Reduktion desselben zu α-Naphtol resp. β-Amido-α-Naphtol.

Zum Schlusse darf ich wohl auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. *E. Bamberger* für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die lebhafte Teilnahme und die freundliche Unterstützung, die er derselben gewidmet hat, meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Zürich, Juni 1894.